

FOR A COPY OF THE DERWENT WORLD PATENTS INDEX STN USER GUIDE,  
PLEASE VISIT:  
[http://www.stn-international.com/stn\\_guide.html](http://www.stn-international.com/stn_guide.html)

FOR DETAILS OF THE PATENTS COVERED IN CURRENT UPDATES, SEE  
<http://scientific.thomsonreuters.com/support/patents/coverage/latestupdates/>

EXPLORE DERWENT WORLD PATENTS INDEX IN STN ANAVIST, VERSION 2.0:  
[http://www.stn-international.com/DWPAnaVist2\\_0608.html](http://www.stn-international.com/DWPAnaVist2_0608.html)

>>> HELP for European Patent Classifications see HELP ECLA, HELP ICO <<<

L1 1 JP58042697/PN

=> d bib abs

L1 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2009 THOMSON REUTERS on STN  
Full Text  
AN 1983-38181K [16] WPIDS  
CR 1995-167483  
DNC C1983-037338 [21]  
TI Reforming fat and oil rich in 2-oleo:di:palmitin into vegetable butter -  
e.g. cacao butter, by subjecting to selective randomisation using stearic  
acid in presence of unsatd. glyceride(s)  
DC D13  
PA (FUKO-C) FUJI OIL CO LTD  
CYC 1  
PIA JP 58042697 A 19830312 (198316)\* JA 5  
JP 03057758 B 19910903 (199139) JA  
ADT JP 58042697 A JP 1981-141355 19810907; JP 03057758 B JP 1981-141355  
19810907  
PRAI JP 1981-141355 19810907  
AN 1983-38181K [16] WPIDS  
CR 1995-167483  
AB JP 58042697 A UPAB: 20050421  
Process comprises subjecting fat and oil (I) rich in 2-oleodipalmitin to  
selective randomisation of linked fatty acids in the 1st and 2nd position  
in the presence of fat and oil rich in tri-satn. or mono-stn. di-unsatn.  
glycerides using stearic acid. The fractions rich in di-satn. mono-unsatn.  
glycerides is then removed.  
The wt. ratio of crude (I) to (I) rich in tri-satn. glycerides is pref.  
more than 0.1. (I) in tri-satn. glycerides may be obtd. by extreme  
hardening. Randomisation may be carried out in the presence of solvents,  
and fractionation treatment without removal of solvent. (I) rich in  
mono-satn. di-unsatn. glycerides may use oleic acid as main component of  
linked unsatd. fatty acid.  
Inexpensive fat and oil rich in 2-oleodipalmitin can be reformed into high  
quality vegetable butter, e.g. cocoa butter.

=> log y  
COST IN JAPANESE YEN

FULL ESTIMATED COST

SINCE FILE ENTRY	TOTAL SESSION
1289	1317

STN INTERNATIONAL LOGOFF AT 15:52:13 ON 04 NOV 2009

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭58-42697

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup> 識別記号 庁内整理番号  
 C 11 C 3/10 6556-4H  
 C 11 B 7/00 6556-4H

⑬ 公開 昭和58年(1983)3月12日  
 発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

④油脂の改質方法

②特 願 昭56-141355  
 ②出 願 昭56(1981)9月7日  
 ②發明者 松尾高明  
 泉南市信達岡中973-34  
 ②發明者 沢村紀夫  
 大阪府泉南郡熊取町五門28-10  
 ②發明者 驚信雄

泉佐野市鶴原4丁目6-22

⑦發明者 橋本征雄  
 岸和田市東が丘808-399  
 ⑦發明者 橋田度  
 大阪市旭区生江3丁目7-16  
 ⑦出願人 不二製油株式会社  
 大阪市南区八幡町6番1  
 ⑧代理人 弁理士 門脇清

明細書

1. 発明の名称 油脂の改質方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 2-オレオジバルミチンに富む油脂を、三飽和型または一飽和二不飽和型グリセリドに富み結合飽和脂肪酸の主成分がステアリン酸である油脂とともに、1,3位の結合脂肪酸を選択的にランダム化し、その後二飽和一不飽和型グリセリドに富む両分を分取することを特徴とする油脂の改質法。
- (2) 2-オレオジバルミチンに富む油脂に対する三飽和型グリセリドに富む油脂の重量割合が0.1以上である特許請求の範囲第(1)項記載の改質法。
- (3) 三飽和型グリセリドに富む油脂を極度硬化により得る特許請求の範囲第(2)項記載の改質法。
- (4) ランダム化処理を溶剤の存在下で行ない、脱溶剤することなく分離処理する特許請求の範囲第(2)項記載の改質法。
- (5) 一飽和二不飽和型グリセリドに富む油脂の結合不飽和脂肪酸の主成分がオレイン酸である特

許請求の範囲第(1)項記載の改質法。

- (6) 2-オレオジバルミチンに富む油脂に対する一飽和二不飽和型グリセリドに富む油脂の重量割合が0.2以上である特許請求の範囲第(6)項記載の改質法。
- (7) ランダム化処理を非加水系で行なう特許請求の範囲第(1)項記載の改質法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、2-オレオジバルミチンに富む油脂の改質方法に関するものである。

天然の产品である油脂は、一般に混合トリグリセリドであって、組成や用途も多様であるが、二飽和一不飽和型グリセリド（結合脂肪酸の2つが飽和脂肪酸であり1つが不飽和脂肪酸であるグリセリド；以下「S<sub>0</sub>U」という）、とりわけ、2位がオレイン酸で1及び3位がステアリン酸またはバルミチン酸であるグリセリドに富む一群の油脂、所謂植物バターがある。

カカオバターは、この群に属する最も代表的な油脂であって、トリグリセリド中S<sub>0</sub>Uが $\frac{3}{4}$ 程度以

上を占め、POST<sub>t</sub>, StOST<sub>t</sub>, POP の順に多く含み、独特の物性をもつ( P, O, S<sub>t</sub> はそれぞれトリグリセリドに結合するパルミチン酸残基、オレイン酸残基、及びステアリン酸残基を示し、例えば POST<sub>t</sub> は、2-オレオ-1,3-パルミトステアリンであることを示す)。カカオバターは、また、最も高価な油脂の代表的なものであり、所謂植物バターの中で最も高級とされる。この為、従来よりカカオバターの物性に類似する油脂の製造に多大の努力が払われてきたのである。

かかる努力の一つは、分別手段を用いる方向に向けられており、カカオバターよりは安価な油脂、多くの場合は安価な植物バターから、三飽和型トリグリセリド(以下「S<sub>t</sub>」という)のような高融点の画分を除去し、或いは、一飽和二不飽和型トリグリセリド(以下「S<sub>U</sub>」という)や三不飽和型トリグリセリドのような低融点の画分を除去して、「S<sub>U</sub>」に富む画分を得、これを利用しようとする技術が常套化している。この技術がより高精度化すると、かかる分別手段により得られた「StOST<sub>t</sub>」

-3-

たは S<sub>U</sub> に富み結合飽和脂肪酸の主成分がステアリン酸である油脂とともに、1,3 位の結合脂肪酸を選択的にランダム化し、その後 S<sub>U</sub> に富む画分を分取することを特徴とする油脂の改質法である。以下この発明についてより詳細に説明する。

この発明において改質の対象は POP に富む油脂であり、改質剤は S<sub>t</sub> または S<sub>U</sub> に富み結合飽和脂肪酸の主成分がステアリン酸である油脂である。

これらの油脂は、いずれも、合成品、天然品及びその分別または硬化品等の別を問わないと、天然の油脂から分別または硬化により安価に入手できる。

POP に富む油脂は、バーム油、好適には POP を 60 重量 % 以上含むバーム油中融点画分が使用できる。しかしバーム油中には、少量の POP 異性体、例えば PPO が含まれ、このような異性体が製品中に残存すると油脂の結晶性を阻害する為か、チココレートに使用した時の耐熱性を損う等、品質を阻害するが、これらが含まれていてもバーム油中融点画分中 60 重量 % 以上 POP が含まれておれば殆

-5-

#### 特開昭58-42697 (2)

St<sub>t</sub> に富む画分と「POP」に富む画分を混合し、或いはさらに該混合油の 1,3 位の結合脂肪酸をランダム化する手段が付加されるに至る。しかしながら、この技術は、「StOST<sub>t</sub>」に富む画分の油脂の採取が「POP」に富む画分の油脂の場合に比べて高くつくために、コスト的な利点が少なかったり、さらに加工を加えることの利益を殆んどたらさない難点がある。これは、「StOST<sub>t</sub>」源として依存し得る植物の殆んどが野生種であって、農園で人に保護されて育生されるものではなく、希少価値があるとともに、天候等による生産量の変動が大きいからである。

本発明は、このような高価な StOST<sub>t</sub> 源に依存することなく、むしろ、従来、カカオバター代用脂製造の際には除去すべき画分とされていた S<sub>t</sub> や S<sub>U</sub> に富む画分を、改質剤として利用し、安価な POP 源に依存してこれをカカオバター等高級な植物バターに匹敵する品質に改質しようとするものである。

すなわち、この発明は POP に富む油脂を、S<sub>t</sub> ま

-4-

んど問題がなく、また、後の分別工程で低融点側に除去でき何らの悪影響も与えないことを見出している。

S<sub>t</sub> に富む油脂は、従来の油脂の所謂 2 段分別により除去される部分、ワインターリング沈降物、硬化油(水素添加油)等を使用することができ、そのオリジンは C<sub>16</sub> 以下のものを多量に含まないものである限り殆どの油種が選択可能であり、例えば大豆油、低エルシン含量のナタネ油、豚脂、サフラン等広範な油脂が用いられる。S<sub>U</sub> に富む油脂は、2-オレオジパルミチンに富む油脂に対し、通常 0.1 重量倍以上、最適には 0.2 乃至 3 重量倍を用いる。0.1 重量倍に満たないと改質の効果が乏しく、あまり多すぎると分別効率が悪く、S<sub>U</sub> の収量が低い。

S<sub>t</sub> に富む油脂は、POP に富む油脂と同様、S<sub>t</sub> の純度の高い程好ましいが、極度硬化によりこれを調製すると極めて容易に高純度化できる効果がある。硬化の程度は少くとも 10 以下の IV、好ましくは 5 以下の IV まで行なうのがよい。硬化(水素添

-6-

特開昭58-42697(3)

加)は従来からもハードバター製造に多用される手段であったが、極度硬化を利用して良好なハードバターを製造できた前例がなく、多用される非極度硬化の前例においても、トランス異性体の生成を抑えるのが困難で、カカオバターとの併用やテンパリング操作を困難にする欠点があったが、この発明においてはこれらの難点が全くない。

S<sub>3</sub>に富む油脂を改質剤として用いるとき、その融点の高さの為に、後述ランダム化処理に際して通常溶剤の使用を必要とするが、改質剤として遊離の脂肪酸や、モノアシル遊離体等を用いる場合のような、分別前脱溶剤の処理を必要としない利点がある。

SU<sub>2</sub>に富む油脂で結合飽和脂肪酸の主成分がステアリン酸であるものは、ステアリン酸残基が1または3位にあり、2位に不飽和脂肪酸が結合しているのが通常である。結合不飽和脂肪酸がオレイン酸に富んでいると製品の収量改善に寄与できる。具体的に好ましい油脂としては、シア脂、サル脂、マンゴ脂、コーカム脂等の油脂について、

-7-

分別装置で処理できる。第二に、遊離脂肪酸等が後の分画工程に含まれていると、S<sub>3</sub>成分の除去精度を低下させる欠点があり、為に、後の分画工程前に予め除去しておく必要があり、このため、通常溶剤も除去しておくことになって、後の分画工程後の溶剤除去と二重の操作をしなければならないが、この発明方法によれば、ランダム処理後不要となった部分の改質剤を分画工程そのものによって除去するから、そのような難点がないのである。

上述のようなPOPに富む油脂は、改質剤とともに、1, 3位の結合脂肪酸を選択的にランダム化する。このランダム化処理は、1, 3位特異性のあるリバーゼを使用させることにより行なえるが、この発明では、これを非加水系において行なうのが好ましい。ランダム化処理を行なう系に水が加えられておりその結果油脂中例えば0.2%以上含まれていると、ランダム化処理の間に加水分解が生じて、工業的には除去し難いジグリセリドの生成量が大きく、後の分画工程を経てもクーリング

所謂2段分別により除去される低融点画分が例示される。SU<sub>2</sub>を改質剤として用いるとき、POPに富む油脂に対する割合は、通常0.2重量倍以上、最高には、0.6乃至9重量倍の範囲が選択される。0.2重量倍に満たないと改質の効果が乏しく、0.6~9重量倍の範囲において最も良好な改質効果が得られる。

これらS<sub>3</sub>に富む油脂やSU<sub>2</sub>に富む油脂の結合飽和脂肪酸の主成分がステアリン酸であることが改質のため必要であるが、少量成分として炭素数20以上の脂肪酸、例えばアラキシン酸等が含まれていることを防ぐものではない。

なお、この発明において改質剤として、S<sub>3</sub>型またはSU<sub>2</sub>型グリセリドを用いる場合、遊離脂肪酸、モノアシル遊離体等を用いる場合よりも、いくつかの有利さがある。第一に、遊離脂肪酸等を用いるとき、最終的に除去される量は、油脂産業において通常装備されている程度の脱臭(蒸留)設備の処理量を越えるので、別の設備または改造装置の設備等が必要であるが、本発明によれば従来の

-8-

カーブで測定される性状がよくない等の難点があり、従って改質の目的を充分に果たすことが困難である。

1, 3位特異性のあるリバーゼは、その特異性(1, 3位の選択性)に多少の相違はあるものの、リゾーブス属(リゾーブス・ニベウス、リゾーブス・ジャボニカス)、ムコール属(ムコール・ジバニカス、ムコール・デレマ)、アスペルギルス属(アスペルギルス・ニガー)等の微生物起源のものの他、パンクレアチックリバーゼ、米糖リバーゼ等があり、この中でも1, 3位選択性のより高いものが好ましい。ランダム化処理の温度はリバーゼが活性を呈する温度であればどのような範囲でもよく、通常20~75℃程度の温度範囲が採用される。該処理温度において、熔融状態にならない油脂が残存する場合には、上記酵素に対し不活性の溶媒、好ましくは、後の分画処理にも利用できる溶媒を使用して、油脂が液状を保つようになる。かかる処理時間は通常1~72時間である。

上記ランダム化処理後、リバーゼを除去し、SU<sub>2</sub>

-9-

-10-

## 特開昭58-42697(4)

に富む画分を分取して製品とするが、このような分画手段は当業者によく知られたものであり、ウインタリングまたは溶剤分別、薬剤分別等の手段が採用できる。ここに除去すべき画分は、改質剤としてS<sub>3</sub>に富む油脂を用いる場合はランダム化後の高融点部分、SU<sub>2</sub>に富む油脂を用いる場合はランダム化後の低融点部分であるが、必要に応じて二段分別を施し高融点部分と低融点部分の両方を除去してもよい。

この発明により得た改質品は、もともとPOPに富む油脂のもつ難点、例えば、ハードバターとして大量に用いた場合のチョコレート耐熱性上の難点やテンパリング性についての難点、が改善されており、単独またはカカオバター等、場合によってはPOPに富む油脂そのものと併用して、良好なチョコレートを製造することができる品質となる。

以下この発明を実施例で説明する。

-11-

ンパリング性及び耐熱性は良好で、原料油は明らかに改質されていた。

脂肪酸	C <sub>14</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>16~18</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>18:1</sub>	C <sub>18:2</sub>	C <sub>20</sub>
組成%	0.5	40.6	0.2	24.0	32.5	1.5	0.7
本例製品油脂		原料油脂		カカオバター			
固含 25℃		8.5.8		6.2.5		7.2.5	
体有 脂率 30℃		6.3.4		— 2.6.9		5.7.5	

## 実施例 2

バーム油中融点画分(IV 30、トリグリセリド中POP含量75%)45部を、極硬大豆油(IV 0.5)とともにヘキサン400部中に溶解させ、実施例1と同様にランダム化処理をした。溶剤分別については10℃において高融点画分をカットする1段の分別を行ない、得られた油脂の収量は、ヘキサン除去後40部であった。

この油脂は、融点(軟化点)32.9℃、SU<sub>2</sub>含量84.1%であり、固体脂含有率は、25℃において73.6、30℃において58.3とカカオバターの物性に

## 実施例 1

バーム油中融点画分(IV 33、トリグリセリド中POP含量66%)60部を、極硬大豆油(IV 0.9)とともにヘキサン400部中に溶解させ、これに1,3位に選択性を示す酵素剤5部を加え、45℃で3日間攪拌を行なうことによりランダム化処理をしたのち酵素剤を分離した。該酵素剤は、市販リバーゼ(リゾーブス・ニベウス起源; 3000国際単位)20部を冷水80部に溶かし、セライト75部とよく混合した後、20℃で4日間かけて乾燥したものである。

ランダム化処理後、ヘキサンは分離することなく、常法による溶剤分別に供した。すなわち、10℃において高融点画分をカットし、-15℃において低融点画分をカットし、得られた中融点部分の収量は、ヘキサン除去後40部であった。

この油脂は、融点(軟化点)32.8℃、油脂中のSU<sub>2</sub>88.2%で、脂肪酸組成、及び25℃と30℃における固体脂含有率は下表の通りであった。また、この油脂を用いてチョコレートを製造したが、テ

-12-

極めて近く、脂肪酸組成は下表の通りであった。

脂肪酸	C <sub>14</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>16~18</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>18:1</sub>	C <sub>18:2</sub>	C <sub>20</sub>
組成%	0.5	40.6	0.2	24.0	32.5	1.5	0.7

## 実施例 3

バーム油中融点画分(IV 34、トリグリセリド中POP含量64%)77部と、シア脂低融点画分(IV 75、SU<sub>2</sub>含量52%、結合飽和脂肪酸中のステアリン酸含量84%、結合不飽和脂肪酸中のオレイン酸含量87%)23部に、酵素剤10部(起源リゾーブス・ジャボニカス)を加え40℃で7日間攪拌を行うことによりランダム化処理を行った。

酵素剤分離後の油脂に、ヘキサン500部を加え、常法により2段の分画処理を行って中融点部22部を得た。

この油脂はSU<sub>2</sub>含量76.2で、脂肪酸組成は下表の通りであった。

脂肪酸	C <sub>14</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>16~18</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>18:1</sub>	C <sub>18:2</sub>	C <sub>20</sub>
組成%	0.2	23.1	0.1	36.2	35.2	3.3	0.2

-13-

手 続 换 正 書 (後表)

昭和 56 年 9 月 8 日

特許庁長官 島田春樹  
特許庁長官 藤谷基二  
事件の表示 56-141355  
昭和 56 年 9 月 7 日 提出の特許願(A)  
昭和 56 年 特許願 第

2. 発明の名称

エレガントな油脂の改質方法

3. 换正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市南区八幡町 8 番 1

名 称 不二製油株式会社

代表者 西村政太郎

4. 代理人

大阪市淀川区東三国 / 丁目 32 番 / 2 号 (〒532)

リピース新都堂 606 号

(6294) 弁理士 門脇



電話 06-395-2714

5. 换正により増加する発明の数

6. 换正の対象 明細書の「発明の詳細な説明の欄」

特開昭58-42697(5)

7. 换正の内容

明細書を次の通り換正する。

(1) 第 12 頁第 3 行の「(IV0.9)」の次に「40 部」

を加入する。

(2) 第 13 頁下から 9 行目の「(IV0.5)」の次に、「

55 部」を加入する。

(3) 第 14 頁最初の表(実施例 2 に掲載の表)に

「0.5 | 40.6 | 0.2 | 24.0 | 32.5 | 1.5 | 0.7」

とあるを、

「0.5 | 31.6 | 0.5 | 32.5 | 31.8 | 1.4 | 0.6」

と訂正する。

